

Welcome back to espacenet. If some time has passed since your last access, you may experience reduced navigation until you repeat your query.

## ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

**Publication number:** JP2002260863 (A)

**Publication date:** 2002-09-13

**Inventor(s):** HIROSE HIDEKAZU; OKUDA DAISUKE; YONEYAMA HIROTO; SEKI MIEKO;  
MASHITA KIYOKAZU; AGATA TAKESHI; SATO KATSUHIRO; NUKADA KATSUMI +

**Applicant(s):** FUJII XEROX CO LTD +

**Classification:**

- **International:** C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22

- **European:**

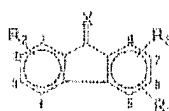
**Application number:** JP20010059666 20010305

**Priority number(s):** JP20010059666 20010305

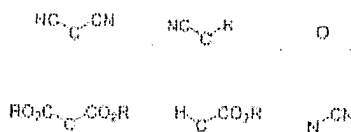
**Abstract of JP 2002260863 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element that uses a charge transport material that is superior in stability of emission, preservation stability and film forming (dissolution and compatibility to resin or the like), and is easy at manufacturing, and that has a large luminous intensity and shows a stable performance even if used in repetition. **SOLUTION:** In the electroluminescent element which is comprised of one or plural organic compound layers that are clipped between a pair of electrodes of which at least one is transparent or semitransparent, at least one layer of the organic compound layers is made of at least one kind of the compounds that are expressed by formula (I). In the formula (I), X expresses a group as selected from formula (II). R1 expresses hydrogen atom or alkyl group. R2, R3 express each independently hydrogen atom, alkyl group or a group as selected from the formula (III).

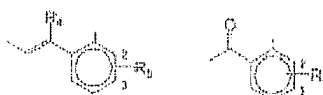
式 (I)



式 (II)



式 (III)



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-260863  
(P2002-260863A)

(43)公開日 平成14年9月13日(2002.9.13)

|                          |       |               |              |
|--------------------------|-------|---------------|--------------|
| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テーマコード* (参考) |
| H 0 5 B 33/22            |       | H 0 5 B 33/22 | B 3 K 0 0 7  |
|                          |       |               | D            |
| C 0 9 K 11/06            | 6 9 0 | C 0 9 K 11/06 | 6 9 0        |
| H 0 5 B 33/14            |       | H 0 5 B 33/14 | B            |

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 26 頁)

(21)出願番号 特願2001-59666(P2001-59666)

(22)出願日 平成13年3月5日(2001.3.5)

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 廣瀬 英一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 奥田 大輔

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

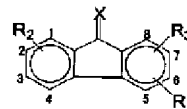
(57)【要約】

【課題】 発光時の安定性、保存安定性、成膜性（樹脂などに対する溶解性、相溶性）に優れた電荷輸送材料を用い、素子製造が容易で、発光強度が大きいと共に、繰り返し使用しても安定した性能を発揮する有機電界発光素子を提供すること。

【解決手段】少なくとも一方が透明又は半透明である一対の電極間に挟持された一つ又は複数の有機化合物層より構成される電界発光素子において、該有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式（I）で表される化合物の少なくとも1種をしてなることを特徴とする有機電界発光素子である。なお、一般式（I）におけるXは下記構造群1から選択される基を表す。R<sub>1</sub>は、水素原子、又はアルキル基を表す。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、又は下記構造群2から選択される基を表す。

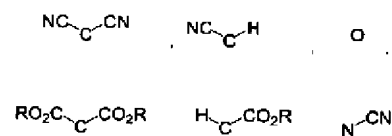
【化1】

一般式（I）

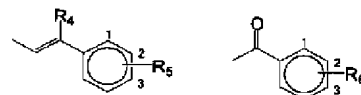


【化2】

構造群 1



構造群 2

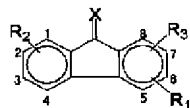


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方が透明又は半透明である一対の電極間に挟持された一つ又は複数の有機化合物層より構成される電界発光素子において、該有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式（I）で表される化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする有機電界発光素子。

## 【化1】

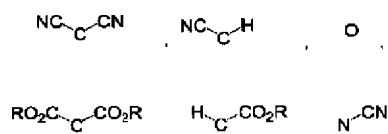
一般式（I）



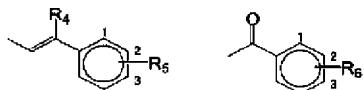
（一般式（I）中、Xは下記構造群1から選択される基を表す。R<sub>1</sub>は、水素原子、アルキル基、又は下記構造群2から選択される基を表す。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、それぞれ独立に水素原子、又はアルキル基を表す。）

## 【化2】

構造群1



構造群2



（構造群1及び2中、Rは水素原子またはアルキル基を表す。R<sub>4</sub>は水素原子またはフェニル誘導体を表す。R<sub>5</sub>は水素原子、ニトロ基またはアルコキシカルボニル基を表す。R<sub>6</sub>はアルキル基、フェニル誘導体を表す。）

【請求項2】有機化合物層の少なくとも一層が、前記一般式（I）で表される化合物の1種以上を樹脂中に分散してなる層であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】前記有機化合物層が少なくとも正孔輸送層、発光層及び電子輸送層から構成され、前記電子輸送層が、前記一般式（I）で表される化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】前記有機化合物層が少なくとも発光層及び電子輸送層から構成され、前記電子輸送層が、前記一般式（I）で表される化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】前記有機化合物層が少なくとも発光層から構成され、前記発光層が、前記一般式（I）で表され

る化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項6】前記有機化合物層が少なくとも正孔輸送層及び発光層から構成され、前記発光層が、前記一般式（I）で表される化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】前記正孔輸送層が、正孔輸送性材料を含有してなることを特徴とする請求項3又は6に記載の有機電界発光素子。

【請求項8】前記正孔輸送性材料が、芳香族アミン化合物であることを特徴とする請求項7に記載の有機電界発光素子。

【請求項9】前記正孔輸送性材料が、正孔輸送性高分子化合物であることを特徴とする請求項7又は8に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換して発光する素子に関し、詳しくは、表示素子、バックライト、照明光源、電子写真用露光装置、標識、看板等の分野に好適に使用できる有機電界発光素子に関する。

【従来の技術】電界発光素子は、自発光性の全固体素子であり、視認性が高く衝撃にも強い、広く応用が期待されている。現在は無機蛍光体を用いたものが主流であり広く使用されているが、駆動に100V以上の交流電圧を必要とするためランニングコストが高く、また輝度が不十分である等の問題点を有している。一方、有機化合物を用いた電荷発光素子研究は、最初アントラセン等の単結晶を用いて始まったが、膜厚が1mm程度と厚く、200V以上の駆動電圧が必要であった。そのため蒸着法による薄膜化が試みられている（Thin Solid Films, 94, 171（1982））。これら素子の発光は、電極の一方から電子が注入され、もう一方の電極から正孔が注入されることにより、素子中の発光材料が高いエネルギー準位に励起され、励起された発光体が基底状態に戻る際の余分なエネルギーを光として放出する現象である。しかしながら、駆動電圧が30Vと未だ高く、また、膜中における電子・正孔キャリアの密度が低く、キャリアの再結合によるフォトンの生成確率が低い、十分な輝度が得られず、実用化には至らなかった。

【0002】ところが1987年にTangらにより、透明基板上に正孔輸送性有機低分子化合物と電子輸送能を持つ蛍光性有機低分子化合物を真空蒸着法により極めて薄い薄膜を順次積層した機能分離型の有機EL素子で、10V程度の低電圧で1000cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度が得られるものが報告（Appl. Phys. Lett., 51, 913（1987））、特開昭59-19

4393号公報)され、以来、有機電荷発光素子の研究・開発が活発に行われている。これら積層構造の電荷発光素子は、有機発光体と電荷輸送性の有機物(電荷輸送材料)、及び電極を積層した構造であり、それぞれの正孔と電子が電荷輸送材料中を移動して、再結合することにより発光する。有機発光体としては、8-キノリノールアルミニウム錯体やクマリン化合物等、蛍光を発する有機色素等が用いられる。また、電荷輸送材料としては、N, N-ジ(m-トリル)N, N'-ジフェニルペンジジンや1, 1-ビス[N, N-ジ(p-トリル)アミノフェニル]シクロヘキサンといったジアミノ化合物や、4-(N, N-ジフェニル)アミノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン化合物等が挙げられる。

【0003】さらに発光効率を向上させる目的で、電子輸送層を設けた陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/負極の積層型素子が報告(Jpn. J. Appl. Phys., 27, L713(1988))された。この積層型素子は、発光層両側の電荷輸送層(正孔輸送層および電子輸送層)がキャリア再結合によって生じた励起子を陽極および陰極への移動を防ぎ発光層に閉じ込め、発光効率を向上することができた。これにより、近年電子輸送性材料が活発に研究されるようになってきた。アントラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体等の縮合多環化合物、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム誘導等の金属キレート錯体化合物が挙げられる。しかし、電子輸送材料は、電子受容性を大きくしなければならず重項励起子のエネルギーが低くなったり、発光層分子との間で電荷移動錯体を形成し易く発光効率を下げてしまう。それらを克服した材料として2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1, 3, 4オキサジアゾールで代表されるオキサジアゾール誘導体が広く使用されている。しかし、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1, 3, 4オキサジアゾールは結晶化する傾向が強く、駆動される時に生じるジュール熱等で結晶化が起こり、素子の安定性、保存安定性における不具合があった。また、電子輸送性材料はオキサジアゾール化合物以外に種類が乏しく、低電圧駆動、高効率の面からも電荷輸送性・注入特性に優れた材料の開発が望まれているのが現状である。

【0004】一方、有機電界発光素子の製造方法においては、製造の簡略化、加工性、大面積化、コスト等の観点から塗布方式が望ましく、キャストイング法によっても素子を得られることが報告されている(第50回応用物理学会学術講演予稿集, 29p-ZP-5(1989)、第51回応用物理学会学術講演予稿集, 28a-PB-7(1990))。しかし、電荷輸送材料の溶剤や樹脂に対する溶解性、相溶性が悪いため、結晶化しや

すく製造上あるいは特性上に欠陥があった。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、素子製造が容易で、発光強度が大きいと共に、繰り返し使用しても安定した性能を発揮する有機電界発光素子を提供することである。

【0005】

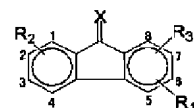
【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく電荷輸送材料に関し鋭意検討した結果、下記一般式(I)で表される化合物が、発光時の安定性、保存安定性、成膜性(樹脂などに対する溶解性、相溶性)に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1>少なくとも一方が透明又は半透明である一対の電極間に挟持された一つ又は複数の有機化合物層より構成される電界発光素子において、該有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする有機電界発光素子である。

【0006】

【化3】

一般式(I)

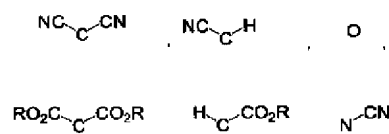


【0007】(一般式(I)中、Xは下記構造群1から選択される基を表す。R<sub>1</sub>は、水素原子、アルキル基、又は下記構造群2から選択される基を表す。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、それぞれ独立に水素原子、又はアルキル基を表す。)

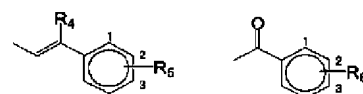
【0008】

【化4】

構造群1



構造群2



【0009】(構造群1及び2中、Rは水素原子またはアルキル基を表す。R<sub>4</sub>は水素原子またはフェニル誘導体を表す。R<sub>5</sub>は水素原子、ニトロ基またはアルコキシ

カルボニル基を表す。R<sub>6</sub>はアルキル基、フェニル誘導体を表す。)

【0010】<2>有機化合物層の少なくとも一層が、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物の1種以上を樹脂中に分散してなる層であることを特徴とする前記<1>に記載の有機電界発光素子である。

【0011】<3>前記有機化合物層が少なくとも正孔輸送層、発光層及び電子輸送層から構成され、前記電子輸送層が、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする前記<1>又は<2>に記載の有機電界発光素子である。

<4>前記有機化合物層が少なくとも発光層及び電子輸送層から構成され、前記電子輸送層が、前記一般式

(Ⅰ)で表される化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする前記<1>又は<2>に記載の有機電界発光素子である。

<5>前記有機化合物層が少なくとも発光層から構成され、前記発光層が、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする前記<1>又は<2>に記載の有機電界発光素子である。

<6>前記有機化合物層が少なくとも正孔輸送層及び発光層から構成され、前記発光層が、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする前記<1>又は<2>に記載の有機電界発光素子である。

【0012】<7>前記正孔輸送層が、正孔輸送性材料を含有してなることを特徴とする前記<3>又は<6>に記載の有機電界発光素子である。

<8>前記正孔輸送性材料が、芳香族アミン化合物であることを特徴とする前記<7>に記載の有機電界発光素子である。

<9>前記正孔輸送性材料が、正孔輸送性高分子化合物であることを特徴とする前記<7>又は<8>に記載の有機電界発光素子である。

【0013】

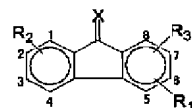
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の有機電界発光素子は、少なくとも一方が透明又は半透明である一対の電極間に挟持された一つ又は複数の有機化合物層より構成されるものであって、有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式(Ⅰ)で表される化合物を含有してなる。前記一般式(Ⅰ)で表される化合物は、優れた発光時の安定性、保存安定性、成膜性(樹脂などに対する溶解性、相溶性)を示すので、これを含有する層を有する本発明の有機電界発光素子は、素子製造が容易で、発光強度が大きいと共に、繰り

返し使用しても安定した性能を発揮することができる。

【0014】

【化5】

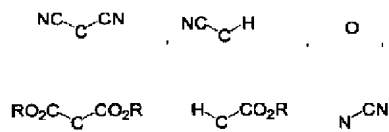
一般式(Ⅰ)



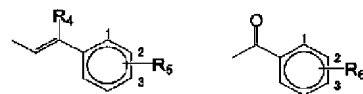
【0015】一般式(Ⅰ)中、Xは下記構造群1から選択される基を表す。R<sub>1</sub>は、水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、i-プロピル基、オクチル基等)、又は下記構造群2から選択される基を表す。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、i-プロピル基、オクチル基等)を表す。

【0016】

【化6】



構造群2

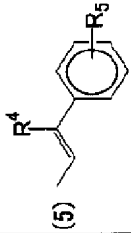

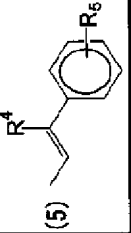
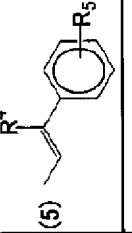
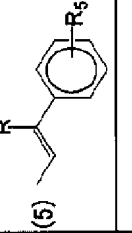
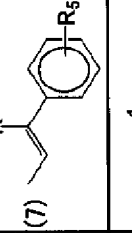

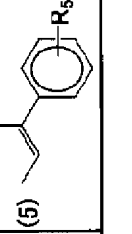



【0017】構造群1及び2中、Rは水素原子またはアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、i-プロピル基、オクチル基等)を表す。R<sub>4</sub>は水素原子またはフェニル誘導体(例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基等)を表す。R<sub>5</sub>は水素原子、ニトロ基またはアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)を表す。R<sub>6</sub>はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、i-プロピル基、オクチル基等)、フェニル誘導体(例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基等)を表す。

【0018】以下、一般式(Ⅰ)で表される化合物の具体例(例示化合物1~72)を示すが、本発明はこれら具体例に限定されるわけではない。尚、表中、R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>欄における数字は、置換位置を示す。

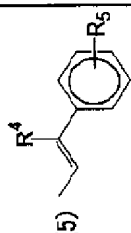
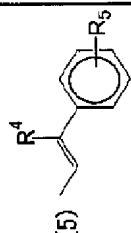

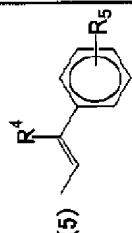
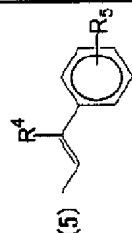

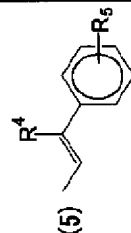
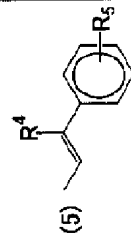

【0019】

【表1】

| 化合物 | X       | R <sup>1</sup>   | R <sup>2</sup>                      | R <sup>3</sup>                      | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup>                                     | R <sup>6</sup> |
|-----|---------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|---|--|----------------|
| 1   | NC-C-CN | <br>(5)   | H                                   | H                                   |    | H  | -              |
| 2   | NC-C-CN | <br>(5)   | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H   | (3) NO <sub>2</sub>                                | -              |
| 3   | NC-C-CN | <br>(5)   | H                                   | H                                   | H   | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | -              |
| 4   | NC-C-CN | <br>(5)   | H                                   | H                                   | H   | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> | -              |
| 5   | NC-C-CN | <br>(7) | H                                   | H                                   |  | H  | -              |
| 6   | NC-C-CN | <br>(5) | (2) CH <sub>3</sub>                 | (7) CH <sub>3</sub>                 |  | H  | -              |

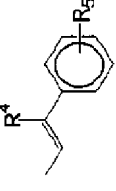
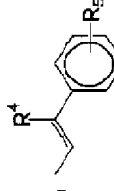
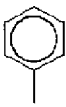
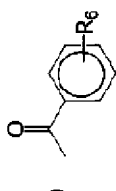
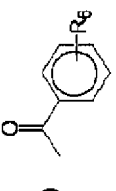

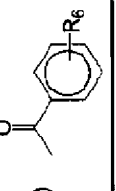
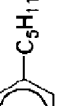
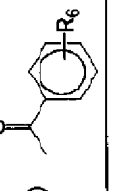
【0020】

【表2】

| 化合物 | X       | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                    | R <sup>3</sup>                    | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup>                                    | R <sup>6</sup> |
|-----|---------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|---|---|----------------|
| 7   | NC-C-CN | (5)    | (2) CH <sub>3</sub>               | (7) CH <sub>3</sub>               | H   | H   | -              |
| 8   | NC-C-CN | (5)    | (2) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | (7) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |    | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -              |
| 9   | NC-C-CN | (5)    | H                                 | H                                 | H   | (3) NO <sub>2</sub>                               | -              |
| 10  | NC-C-CN | (5)    | H                                 | H                                 |    | (3) NO <sub>2</sub>                               | -              |
| 11  | NC-C-CN | (5)   | H                                 | H                                 | H   | H   | -              |
| 12  | NC-C-CN | (5)  | H                                 | H                                 |  | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -              |

【0021】

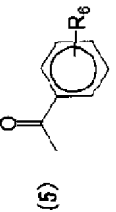

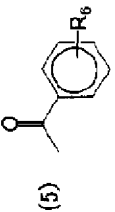
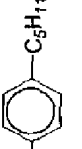
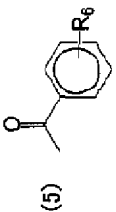
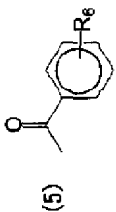
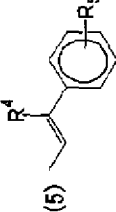
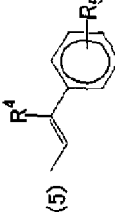
【表3】

| 化合物 | X       | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                      | R <sup>3</sup>                      | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup>                                    | R <sup>6</sup>  |
|-----|---------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---|---|---|
| 13  | NC-C-CN | (5)    | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H   | (3) NO <sub>2</sub>                               | -   |
| 14  | NC-C-CN | (5)    | (2) CH <sub>3</sub>                 | (7) CH <sub>3</sub>                 |  | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -   |
| 15  | NC-C-CN | (5)    | H                                   | H                                   | -   | -   | (3) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   |
| 16  | NC-C-CN | (5)    | H                                   | H                                   | -   | -   | (3)    |
| 17  | NC-C-CN | (5)   | H                                   | H                                   | -   | -   | (3)  |
| 18  | NC-C-CN | (5)  | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -   | -   | (3) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   |

【0022】

【表4】



| 化合物 | X       | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                      | R <sup>3</sup>                      | R <sup>4</sup> | R <sup>5</sup>                                    | R <sup>6</sup>  |
|-----|---------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------|---|---|
| 19  | NC-C-CN | (5)    | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -              | -   | (3)  |
| 20  | NC-C-CN | (5)    | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -              | -   | (3)  |
| 21  | NC-C-CN | (5)    | H                                   | H                                   | -              | -   | H   |
| 22  | NC-C-CN | (5)    | (2) CH <sub>3</sub>                 | (7) CH <sub>3</sub>                 | -              | -   | H   |
| 23  | H-C-CN  | (5)   | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H              | (3) NO <sub>2</sub>                               | -   |
| 24  | H-C-CN  | (5)  | H                                   | H                                   | H              | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -   |

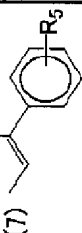

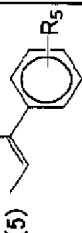
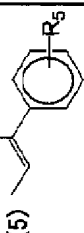
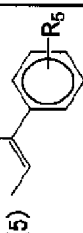
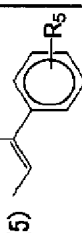

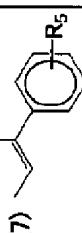

【0023】

【表5】

| 化合物 | X                             | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                      | R <sup>3</sup>                      | R <sup>4</sup> | R <sup>5</sup> | R <sup>6</sup>                    |
|-----|-------------------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------|----------------|-----------------------------------|
| 25  | $\text{H}-\text{C}-\text{CN}$ | (5)            | (2) CH <sub>3</sub>                 | (7) CH <sub>3</sub>                 |                | H              | -                                 |
| 26  | $\text{H}-\text{C}-\text{CN}$ | (5)            | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -              | -              | (3) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |
| 27  | $\text{H}-\text{C}-\text{CN}$ | (5)            | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -              | -              | H                                 |
| 28  | $\text{H}-\text{C}-\text{CN}$ | (5)            | (2) CH <sub>3</sub>                 | (7) CH <sub>3</sub>                 | -              | -              | H                                 |
| 29  | $\text{H}-\text{C}-\text{CN}$ | (5)            | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -              | -              |                                   |
| 30  | $\text{H}-\text{C}-\text{CN}$ | (5)            | H                                   | H                                   | -              | -              | H                                 |

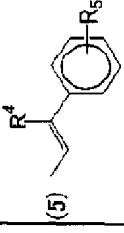
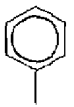
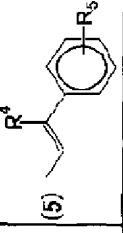
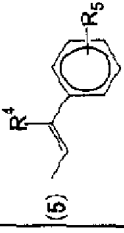

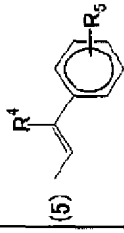
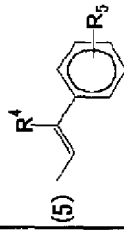

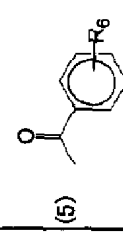
【0024】

【表6】

| 化合物 | X | R <sup>1</sup>   | R <sup>2</sup>                      | R <sup>3</sup>                      | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup>                                     | R <sup>6</sup> |
|-----|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|---|--|----------------|
| 31  | O | <br>(7)   | H                                   | H                                   |    | H  | -              |
| 32  | O | <br>(5)   | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H   | (3) NO <sub>2</sub>                                | -              |
| 33  | O | <br>(5)   | H                                   | H                                   | H   | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | -              |
| 34  | O | <br>(5)   | H                                   | H                                   | H   | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> | -              |
| 35  | O | <br>(5) | H                                   | H                                   |  | H  | -              |
| 36  | O | <br>(7) | H                                   | H                                   |  | H  | -              |

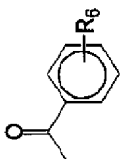

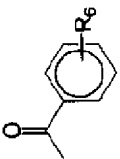
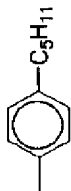
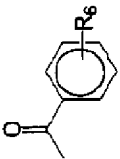
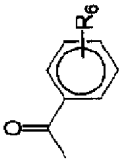

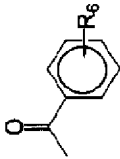
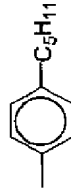
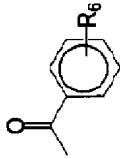
【0025】

【表7】

| 化合物 | X | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                    | R <sup>3</sup>                    | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup>                                    | R <sup>6</sup>                    |
|-----|---|---|-----------------------------------|-----------------------------------|---|---|-----------------------------------|
| 37  | O | (5)    | (2) CH <sub>3</sub>               | (7) CH <sub>3</sub>               |    | H   | -                                 |
| 38  | O | (5)    | (2) CH <sub>3</sub>               | (7) CH <sub>3</sub>               | H   | H   | -                                 |
| 39  | O | (5)    | H                                 | H                                 |    | (3) NO <sub>2</sub>                               | -                                 |
| 40  | O | (5)    | H                                 | H                                 | H   | (3) NO <sub>2</sub>                               | -                                 |
| 41  | O | (5)   | (2) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | (7) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |  | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -                                 |
| 42  | O | (5)  | H                                 | H                                 | -   | -   | (3) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |

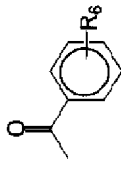
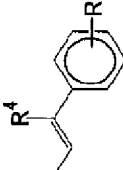
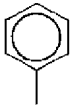
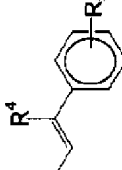
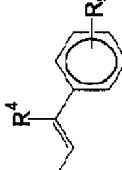
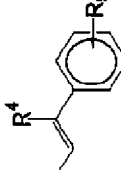
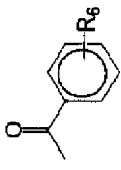
【 0 0 2 6 】

【 表 8 】

| 化合物 | X | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                      | R <sup>3</sup>                      | R <sup>4</sup> | R <sup>5</sup> | R <sup>6</sup>  |
|-----|---|---|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------|----------------|---|
| 43  | O | (5)    | H                                   | H                                   | -              | -              | (3)    |
| 44  | O | (5)    | H                                   | H                                   | -              | -              | (3)    |
| 45  | O | (5)    | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -              | -              | (3) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   |
| 46  | O | (5)    | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -              | -              | (3)    |
| 47  | O | (5)   | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -              | -              | (3)  |
| 48  | O | (5)  | H                                   | H                                   | -              | -              | H   |

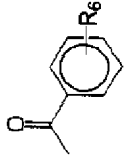

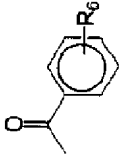
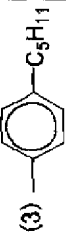
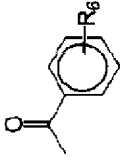
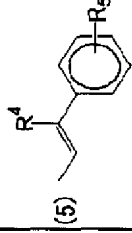

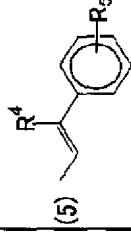
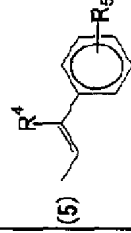
【0027】

【表9】

| 化合物 | X                                     | R <sup>1</sup>   | R <sup>2</sup>                      | R <sup>3</sup>                      | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup>                                     | R <sup>6</sup>                    |
|-----|---------------------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|---|--|-----------------------------------|
| 49  | O                                     | (5)<br>   | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -   | -  | H                                 |
| 50  | HO <sub>2</sub> C-C-CO <sub>2</sub> H | (5)<br>   | H                                   | H                                   |  | H  | -                                 |
| 51  | HO <sub>2</sub> C-C-CO <sub>2</sub> H | (5)<br>   | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H   | (3) NO <sub>2</sub>                                | -                                 |
| 52  | HO <sub>2</sub> C-C-CO <sub>2</sub> H | (5)<br>   | H                                   | H                                   | H   | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | -                                 |
| 53  | HO <sub>2</sub> C-C-CO <sub>2</sub> H | (5)<br>  | H                                   | H                                   | H   | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> | -                                 |
| 54  | HO <sub>2</sub> C-C-CO <sub>2</sub> H | (5)<br> | H                                   | H                                   | -   | -  | (3) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> |

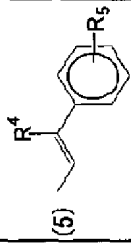
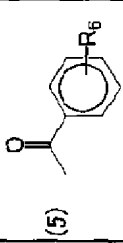
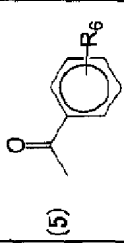
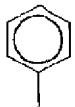
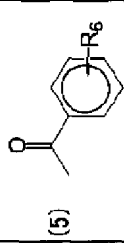
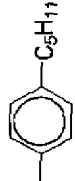
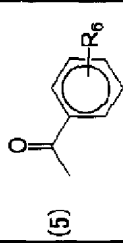
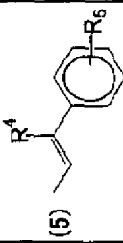

【 0 0 2 8 】

【 表 1 0 】

| 化合物 | X                                     | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                      | R <sup>3</sup>                      | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup>                                    | R <sup>6</sup>  |
|-----|---------------------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---|---|---|
| 55  | HO <sub>2</sub> C-C-CO <sub>2</sub> H |  (5)   | H                                   | H                                   | -   | -   |  (3) |
| 56  | HO <sub>2</sub> C-C-CO <sub>2</sub> H |  (5)   | H                                   | H                                   | -   | -   |  (3) |
| 57  | HO <sub>2</sub> C-C-CO <sub>2</sub> H |  (5)   | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -   | -   | (3) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   |
| 58  | H-C-CO <sub>2</sub> H                 |  (5)   | H                                   | H                                   |  | H   | -   |
| 59  | H-C-CO <sub>2</sub> H                 |  (5)  | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H   | (3) NO <sub>2</sub>                               | -   |
| 60  | H-C-CO <sub>2</sub> H                 |  (5) | H                                   | H                                   | H   | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -   |

【0029】


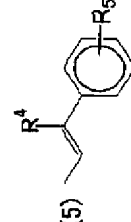

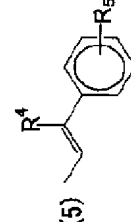

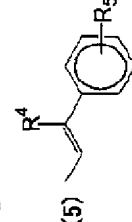

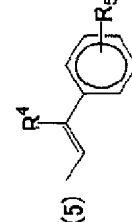

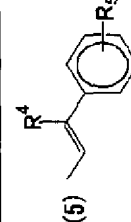

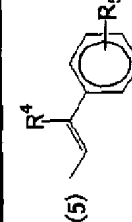
【表11】

| 化合物 | X                                       | R <sup>1</sup>   | R <sup>2</sup>                      | R <sup>3</sup>                      | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup>                                    | R <sup>6</sup>   |
|-----|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|---|---|--|
| 61  | $\text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ | <br>(5)   | H                                   | H                                   | H   | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -  |
| 62  | $\text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ | <br>(5)   | H                                   | H                                   | -   | -   | (3) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 63  | $\text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ | <br>(5)   | H                                   | H                                   | -   | -   | <br>(3) |
| 64  | $\text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ | <br>(5)   | H                                   | H                                   | -   | -   | <br>(3) |
| 65  | $\text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ | <br>(5)  | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -   | -   | (3) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 66  | $\text{N}^+\text{CN}$                   | <br>(5) | H                                   | H                                   |  | H   | -  |

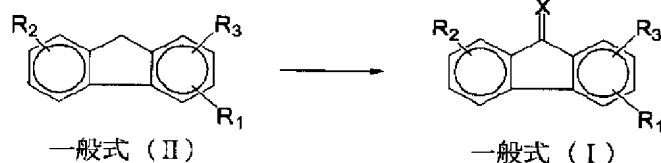
【0030】

【表12】



| 化合物 | X   | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                      | R <sup>3</sup>                      | R <sup>4</sup> | R <sup>5</sup>                                    | R <sup>6</sup> |
|-----|---|---|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------|---|----------------|
| 67  |    |    | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H              | (3) NO <sub>2</sub>                               | -              |
| 68  |    |    | H                                   | H                                   | H              | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -              |
| 69  |    |    | H                                   | H                                   | H              | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -              |
| 70  |    |    | H                                   | H                                   | H              | H   | -              |
| 71  |  |   | (2) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (7) t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H              | (3) NO <sub>2</sub>                               | -              |
| 72  |  |  | H                                   | H                                   | H              | (3) CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -              |

【0031】一般式（I）で表される化合物は、従来公知の合成方法により容易に得ることができるが、例えば、下記反応式で示すように一般式（II）で表されるフルオレン誘導体をピリジン等の溶剤中で酸化したり、



さらにはピリジン等の溶媒中でマロンニトリルと加熱還流することによって合成することができる。

【0032】

【化7】

【0033】一般式（II）中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は

一般式（I）におけるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>と同一であ

る。なお、一般式 (I) で示されるフルオレン誘導体は、ホルミルフルオレンを、例えばジエチルジフェニルメチルホスホナートと反応させるか、或いは、クロロメチルフルオレンをトリフェニルホスフィンと反応させ、次いで、相当するベンズアルデヒドと縮合して合成することができる。また、フルオレンカルボン酸を塩化チオニル等により酸クロライドとし、メチルベンゼン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、*o*-キシレン、*o*-ブチルトルエン等のアルキルベンゼン、ビフェニルまたは4-メチルビフェニル、4-エチルビフェニル等のアルキルビフェニル等を塩化メチレン等の溶媒中で反応させ合成することができる。

【0034】以下、一般式 (I) で表される化合物の合成例を示すが、本発明は、これら合成例に限定されるわけではない。

—合成例1〔例示化合物5および35の合成例〕—  
2-ホルミルフルオレンとジエチルジフェニルメチルホスホナートとを *n*-ブチルリチウムの存在下、テトラヒドロフラン中で還流して反応させる（一般式 (I)）。この化合物6.5gとピリジン100ml中で、氷冷し、ベンジルトリメリルアンモニウム・ヒドロキシドの40%メタノール溶液0.5mlを加え、酸素雰囲気下で1時間攪拌した。反応終了後、水100ml中に注入し、生成した黄色沈殿を濾別し、希塩酸、次いで水で洗浄した。次いで、塩化メチレンに溶解し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、塩化メチレン/*n*-ヘキサンを用いカラムクロマトグラフィにて精製し、酢酸エチル・エタノール混合溶媒から再結晶して橙黄色針状結晶の例示化合物35を6.5g得た。次いで、例示化合物35 (5.0g) をピリジン90mlに入れ、窒素雰囲気下100度に加熱溶解した後、マロンニトリル1.8gをピリジン10mlに溶解した溶液を10分間で滴下し、滴下終了後、混合物を1時間還流した。次いで、室温まで冷却した後、反応混合物を水100mlに注入し、生成した沈殿物を濾別し、ピリジン、希塩酸、水、メタノールの順に洗浄し、茶褐色の結晶5.5gの例示化合物5を得た。

【0035】—合成例2〔例示化合物2および32の合成例〕—  
2, 7-ジ-*n*-ブチル-4-クロロメチルフルオレンをトリフェニルホスフィンと反応させ、次いで、4-ニトロベンズアルデヒドと縮合させる。得られた化合物5.0gを水酸化カリウム0.3g及びピリジン100mlを大気下、室温で20時間攪拌した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルショートカラム（塩化メチレン/*n*-ヘキサン=2/1）で精製した。溶媒を減圧留去した後、酢酸エチル・エタノール混合溶媒から再結晶して黄色結晶の例示化合物32を1.7gを得た。次いで、例示化合物32、1.1gをマロンニトリル0.33gピリジン50mlに入れ、窒素雰囲気下で1時間還流した

後、ピリジンを減圧留去した。塩化メチレンに溶解させ、シリカゲルショートカラム（塩化メチレン）で精製した。塩化メチレンを減圧留去した後、メタノールで洗浄し、酢酸エチルから再結晶して、赤茶褐色針状結晶の例示化合物2を0.84g得た。

【0036】—合成例3〔例示化合物15の合成例〕—  
9-フルオレノン-4-カルボン酸25.0g及び塩化チオニル300mlを500ml三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で5時間還流した後、塩化チオニルを減圧留去し、さらに、1, 2-ジクロロエタン100mlを加えて減圧留去し、残留した塩化チオニルを除いた。生成した酸クロライドに、塩化メチレン200mlを加え冷浴で-20度に冷却し、塩化アルミニウム20.0gを加え、窒素雰囲気下で15時間攪拌した。その後、*n*-ブチルベンゼン15.9gと塩化メチレン50mlよりなる溶液30分間掛けて滴下した。滴下終了後、3時間そのまま攪拌し、次いで冷浴を取り除いて、室温で20時間攪拌した。次いで、氷150g上に投入し、20%水酸化カリウム溶液を水酸化アルミニウムが溶けるで加え、有機層を分離した。水槽を塩化メチレンで抽出し、得られた有機層を合わせて、溶剤を減圧留去した。次いで、5%水酸化カリウム200mlを加え、80度で加熱して残留する酸クロライドを分解した後、生成物を塩化メチレンで抽出した。シリカゲルショートカラム（塩化メチレン）で精製し、溶媒を留去した後、ヘキサン、続いて酢酸エチルで再結晶して、黄色粉末の4-(4'-*n*-ブチルフェニルカルボニル)フルオレン-9-オンを13.8g得た。得られたフルオレン誘導体6.5gをマロンニトリル1.3g、ピペリジン5滴、メタノール80mlと共に窒素雰囲気下で2時間還流した。室温まで冷却後、析出した結晶を濾別し、メタノール、水、次いでメタノールで洗浄した後、メタノール/塩化メチレンで再結晶して、橙色綿状結晶の例示化合物15を5g得た。

【0037】—合成例4〔例示化合物16の合成例〕—  
*n*-ブチルベンゼンの代わりにビフェニルを用いる以外は、合成例3と同様な処理をして橙色綿状結晶の例示化合物16を得た。

【0038】—合成例5〔例示化合物17の合成例〕—  
*n*-ブチルベンゼンの代わりにベンチルビフェニルを用いる以外は、合成例3と同様な処理をして橙色綿状結晶の例示化合物17を得た。

【0039】一般式 (I) で表される化合物は、蒸着法等により有機化合物層を形成することもできるが、成膜性（樹脂などに対する溶解性、相溶性）に優れるため、樹脂中に分散させ、塗布法などにより有機化合物層を形成することもできる。

【0040】次に、本発明の有機電界発光素子の層構成について詳記する。本発明の有機電界発光素子においては、有機化合物層が1つの場合は、有機化合物層は電荷

輸送能を持つ発光層を意味し、該発光層が一般式 (I) で示される化合物を含有してなる。また、有機化合物層が複数の場合 (機能分離型の場合) は、その少なくとも一つは発光層 (この発光層は電荷輸送能を持っていてもよいし、なくてもよい) であり、他の有機化合物層は、電荷輸送層、すなわち、正孔輸送層、電子輸送層、又は、正孔輸送層及び電子輸送層よりなるものを意味し、これらの正孔輸送層を除く少なくとも一層が前記一般式 (I) で示される化合物を含有してなる。具体的には、例えば、少なくとも発光層及び電子輸送層から構成、少なくとも正孔輸送層、発光層及び電子輸送層から構成、或いは、少なくとも正孔輸送層及び発光層から構成され、発光層又は／又は電子輸送層が前記一般式 (I) で示される化合物を含有してなるものが挙げられる。さらに、例えば、有機化合物層が発光層から構成されてなり、該発光層が前記一般式 (I) で示される化合物を含有してなるものも挙げられる。

【0041】本発明の有機電界発光素子においては、発光層が、電荷輸送性材料 (正孔輸送性材料、前記一般式 (I) で示される化合物以外の電子輸送性材料) を含有してもよく、この電荷輸送性材料 (正孔輸送性材料) としては、正孔輸送性高分子であることが好ましい。また、正孔輸送層が、正孔輸送性材料 (特に芳香族アミン化合物、正孔輸送性高分子化合物) を含有してなることが好ましい。詳しくは、後述する。

【0042】以下、図面を参照しつつ、より詳細に説明するが、これらに限定されるわけではない。図1、図2、図3及び図4は、本発明の有機電界発光素子における層構成の一例を説明するための概略断面図である。図1、図2、図4の場合は、有機化合物層が複数の場合の一例であり、図3の場合は、有機化合物層が1つの場合の例を示す。なお、図1～図4において、同様の機能を有するものは同じ符号を付して説明する。

【0043】図1に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、正孔輸送層3、発光層4、電子輸送層5、及び背面電極6がこの順に形成されている。図2に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、発光層4、電子輸送層5、及び背面電極6がこの順に形成されている。図3に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、電荷輸送能を持つ発光層7、及び背面電極6がこの順に形成されている。図4に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、正孔輸送層3、電荷輸送能を持つ発光層7、及び背面電極6がこの順に形成されている。ここで、一般式 (I) で表される化合物を少なくとも1種以上含有する有機化合物層は、図1及び図2に示す有機電界発光素子の層構成の場合、電子輸送層6であり、また、図3および図4に示す有機電界発光素子の層構成の場合、電荷輸送能を持つ発光層7である。但し、図1及び図2における発光層4が、前記一般式

(I) で表される化合物を含有していてもよい。なお、一対の電極 (透明電極2、背面電極6) は、少なくとも一方が透明又は半透明である一対の電極であればよい。

【0044】図1～4に示される有機電界発光素子の層構成の場合、透明絶縁体基板1は、発光を取り出すため透明なものが好ましく、ガラス、プラスチックフィルム等が用いられる。透明であるということは、可視領域の光の透過率が10%以上であることを示しており、更に透過率が75%以上であることが好ましい。

【0045】図1～4に示される有機電界発光素子の層構成の場合、透明電極2は、前記透明絶縁体基板と同様に発光を取り出すため透明であって、かつ正孔の注入を行うため仕事関数の大きなものがよく、仕事関数が4 eV以上のものが好ましい。具体例として、酸化スズインジウム (ITO)、酸化スズ (NESA)、酸化インジウム、酸化亜鉛等の酸化膜、及び蒸着或いはスパッタされた金、白金、パラジウム等が用いられる。電極のシート抵抗は、低いほど好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。また、透明絶縁体基板同様に、可視領域の光の透過率が10%以上で、更に透過率が75%以上であることが好ましい。

【0046】図1及び図2に示す有機電界発光素子の層構成の場合、電子輸送層5は、前記一般式 (I) で表される化合物単独で形成されていてもよいが、電荷移動度を調節するために、アルカリ金属を0.1重量%ないし50重量%の範囲で混合させて形成されていてもよい。更に、成膜性の向上、ピンホール防止等のため、適切な樹脂 (ポリマー)、添加剤を加えてもよい。上述したが、特に一般式 (I) で表される化合物は、成膜性 (樹脂などに対する溶解性、相溶性) に優れるので、樹脂 (ポリマー) に分散して、容易に塗布成膜することができる。具体的な樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレンブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂、ポリシラン樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂等を用いることができる。また、添加剤としては、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を用いることができる。

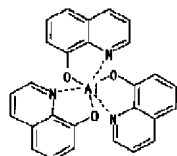
【0047】図1及び図2に示す有機電界発光素子の層構成の場合、発光層4には、固体状態で高い蛍光量子収率を示す化合物が発光材料として用いられる。また、上述のように、発光層4は、前記一般式 (I) で表される化合物を含有していてもよい。前記発光材料が有機低分子の場合、真空蒸着法により、又は低分子と樹脂を含む溶液もしくは分散液を塗布・乾燥することにより、良好な薄膜形成が可能であることが条件である。ここで用い

る樹脂としては、上記正孔輸送層の場合に例示したものが適用できる。また、前記発光材料が高分子の場合、それ自身を含む溶液又は分散液を塗布・乾燥することにより、良好な薄膜形成が可能であることが条件である。好適には、有機低分子の場合、キレート型有機金属錯体、多核又は縮合芳香環化合物、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体等が、高分子の場合、ポリパラフェニ

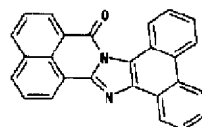
レン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセチレン誘導体等が用いられる。発光材料の好適な具体例として、下記例示化合物(III-1)～(III-15)が挙げられるが、これらに限られるものではない。なお、例示化合物(III-1)～(III-15)中、n及びxはそれぞれ独立に1以上の整数を表す。

【0048】

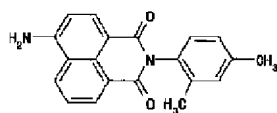
【化8】



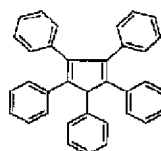
(III-1)



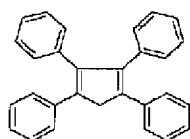
(III-2)



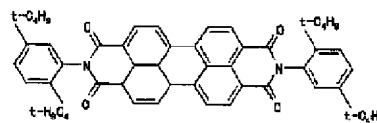
(III-3)



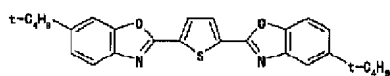
(III-4)



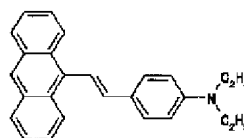
(III-5)



(III-6)



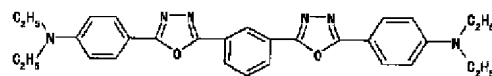
(III-7)



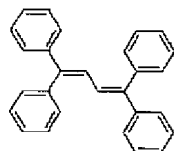
(III-8)

【0049】

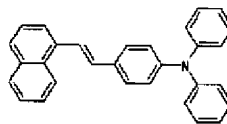
【化9】



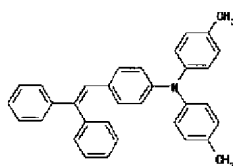
(III-9)



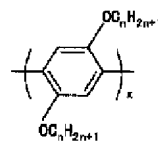
(III-10)



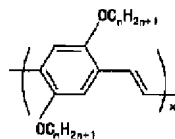
(III-11)



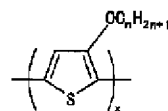
(III-12)



(III-13)



(III-14)



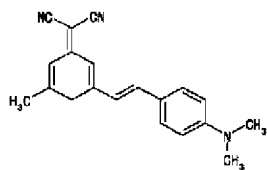
(III-15)

【0050】また、発光層4には、有機電界発光素子の耐久性向上或いは発光効率の向上を目的として、上記発光材料中にゲスト材料として、発光材料と異なる色素化合物をドーピングしてもよい。真空蒸着によって発光層を形成する場合、共蒸着によってドーピングを行い、溶液又は分散液を塗布・乾燥することで発光層を形成する場合、溶液又は分散液中に混合することでドーピングを行う。発光層中における色素化合物のドーピングの割合としては0.001～40重量%程度、好ましくは0.001～10重量%程度である。このようなドーピング

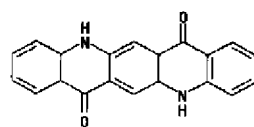
に用いられる色素化合物としては、発光材料との相容性がよく、かつ発光層の良好な薄膜形成を妨げない有機化合物が用いられ、好適にはDCM誘導体、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、ポルフィリン等が用いられる。前記色素化合物の好適な具体例として、下記例示化合物(IV-1)～(IV-4)が挙げられるが、これらに限られるものではない。

【0051】

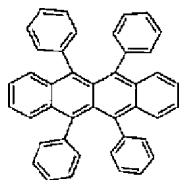
【化10】



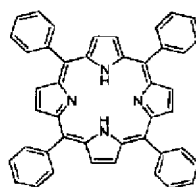
(IV-1)



(IV-2)



(IV-3)



(IV-4)

【0052】図1及び図4に示す有機電界発光素子の層構成の場合、正孔輸送層3には、正孔輸送性材料が用いられ、芳香族アミン化合物、その他の低分子正孔輸送材料、及び正孔輸送性高分子化合物等が挙げられるが、これらの中でも、耐久性、電気特性の観点から芳香族アミン化合物が好ましく、耐久性、成膜容易性観点から正孔輸送性高分子化合物が好ましい。

#### 【0053】(1) 芳香族アミン化合物

芳香族アミン化合物としては、1, 1'-ビス〔4-(ジ-*p*-トリルアミノ)フェニル〕シクロヘキサンの3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス〔(N-1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4,764,625号)、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル- $\alpha, \alpha'$ -ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-*p*-キシレン(特開平3-269084号公報)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミ

ンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特願平5-290728号)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特願平6-45669号)に示される芳香族アミン系化合物、カルバゾール誘導体等が挙げられる。

【0054】(2) その他の低分子正孔輸送材料  
低分子正孔輸送材料としては、ヒドラゾン化合物(特開平2-311591号公報)、シラザン化合物(米国特許第4,950,950号公報)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)、キナクリドン化合物、4-ジ-*p*-トリルアミノスチルベン、4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-ジ-*p*-トリルアミノ]スチリル等スチルベン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ボリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ポリシラン誘導体等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

#### 【0055】(3) 正孔輸送性高分子化合物

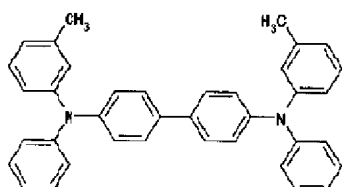
正孔輸送性高分子化合物としては、ポリビニルカルバゾールやポリシラン( Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年等が挙げられる)、ポリフォスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-10949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特願平5-205377)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子(Synthetic Mater

s, 55-57 卷, 4163 頁, 1993 年)、芳香族アミンを含有するポリエステル(特開平8-211640号公報)、芳香族アミンを含有するポリエーテル(特開平8-176293号公報)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート(J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21 卷, 969 頁, 1983 年)等の高分子材料が挙げられる。その中でも、電荷特性、薄膜形成の点において芳香族アミン化合物よ

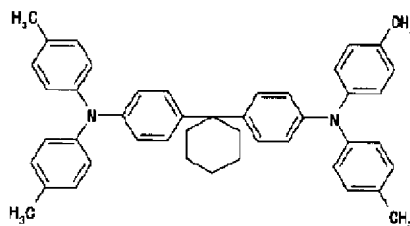
く、薄膜形成、耐久性の点において高分子化合物が優れている。前記正孔輸送化合物の好適な具体例として、下記例示化合物(V-1)~(V-8)が挙げられるが、これらに限られるものではない。なお、例示化合物(V-1)~(V-8)中、nは1以上の整数を表す。

【0056】

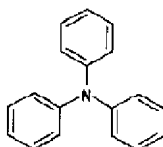
【化11】



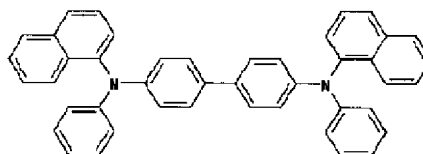
(V-1)



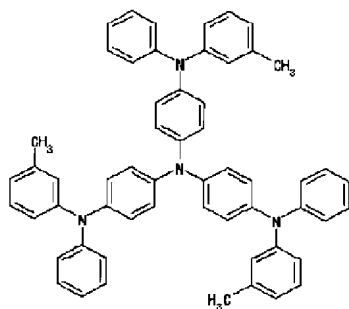
(V-2)



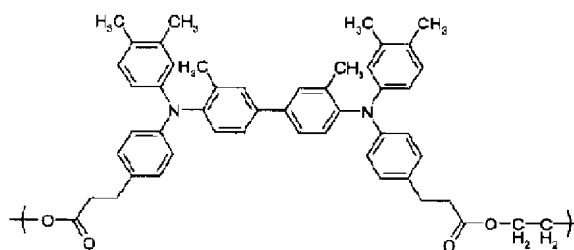
(V-3)



(V-4)



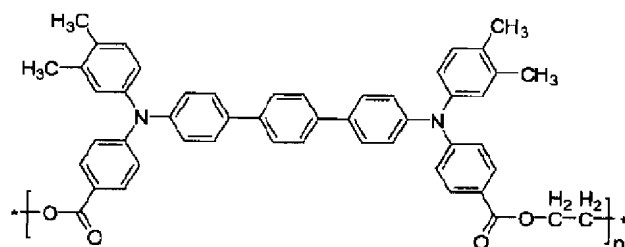
(V-5)



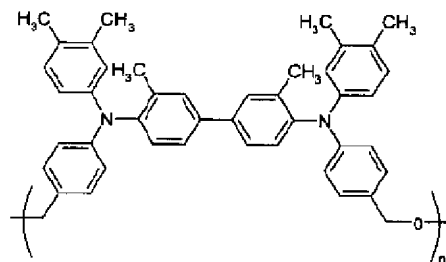
(V-6)

【0057】

【化12】



( V - 7 )



( V - 8 )

【0058】また、正孔輸送層3は上述の化合物の単独で形成されていてもよいが、正孔移動度を調節するためにテトラフェニレンジアミン誘導体を1重量%ないし50重量%の範囲で混合させて形成されていてもよい。また、導電性を調整するためにトリス(4-ブロモフェニル)アミノヘキサクロロアンチモン等の電子受容性化合物を0.1重量%ないし50重量%の範囲で混合させて形成されていてもよい。更に、電子輸送層5と同様に、適切な樹脂、添加剤を加えてもよい。ここで用いる樹脂としては、前記電子輸送層5の場合に例示したものが適用できる。また、発光材料と異なる色素化合物をドーピングしてもよい。これら正孔輸送性化合物の中でも電荷注入性、ガラス転移温度が高く耐久性に優れた芳香族アミン化合物を含む正孔輸送性高分子化合物が望ましい。

【0059】図3及び図4に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電荷輸送能を持つ発光層7は、例えば、少なくとも前記一般式(I)で示される化合物(電子輸送性材料)中に発光材料を50重量%以下分散させた有機化合物層であり、発光材料としては前記例示化合物(III-1)ないし例示化合物(III-12)が好適に用いられるが、有機EL素子に注入されるホールと電子のバランスを調節するために、前記一般式(I)で示される化合物以外の特定の電荷輸送性材料(例えば、上述した正孔輸送性高分子等)を併用してもよい。

但し、正孔輸送性材料を併用する場合、前記一般式

(I)で示される化合物と強い電子相互作用を示さない電子供与性の有機化合物を使用することが望ましい。また、発光材料と異なる色素化合物をドーピングしてもよい。さらに、図1に示される有機EL素子の層構成の場合と同様、成膜性の向上のため、他の汎用の樹脂等との混合でもよい。

【0060】図1～4に示される有機電界発光素子の層構成の場合、背面電極6には、真空蒸着可能で、電子注入を行うため仕事関数の小さな金属が使用されるが、特に好ましくはマグネシウム、アルミニウム、銀、インジウム及びこれらの合金である。また、素子の水分や酸素による劣化を防ぐために保護層を設けてもよい。具体的な保護層の材料としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al等の金属、MgO、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、ポリエチレン樹脂、ポリウレタ樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ重合法、CVD法、コーティング法が適用できる。

【0061】これら図1～図4に示される有機EL素子は、まず透明電極2の上に各有機電界発光素子の層構成に応じて、前記正孔輸送層3及び/又は前記発光層4を形成する。前記正孔輸送層3は正孔輸送材料、さらに必要に応じてその他の化合物を、前記発光層4は発光材



料、更に必要に応じて、色素化合物、前記一般式 (I) で表される化合物、正孔輸送材料、他の電子輸送材料を、それぞれ真空蒸着法、又は適切な有機溶媒中に溶解或いは分散し、得られた塗布液を用いて所望の層上にスピンコーティング法、キャスト法、ディップ法等を用いて成膜することにより形成する。

【0062】次に、各有機電界発光素子の層構成に応じて、前記電子輸送層5或いは前記キャリア輸送能を持つ発光層7を形成する。前記電子輸送層5は前記一般式 (I) で表される化合物、更に必要に応じて、正孔輸送材料、他の電子輸送材料を、また、前記電荷輸送能を持つ発光層7は、前記一般式 (I) で表される化合物、発光材料、更に必要に応じて、色素化合物、正孔輸送材料、他の電子輸送材料を、真空蒸着、又は適切な有機溶媒に溶解或いは分散し、得られた塗布液を用いて所望の層上にスピンコーティング法、キャスト法、ディップ法等を用いて成膜することによって形成される。

【0063】前記正孔輸送層3、前記発光層4及び前記電子輸送層5の層厚は、材料にもよるが0.01~2 $\mu$ m程度で、0.03~0.2 $\mu$ mが好ましい。層厚が薄すぎるとピンホールを生じ、発光素子においてダークスポットを発生し、層厚が厚すぎると内部抵抗が上昇し、駆動電圧が大きくなる不具合が生じる。また前記電荷輸送能を持つ発光層7の層厚は、10 $\mu$ m以下程度で、好ましくは0.01~1 $\mu$ mの範囲である。層厚が薄すぎるとピンホールを生じ、素子においてダークスポットを発生し、層厚が厚すぎると内部抵抗が上昇し、駆動電圧が大きくなる不具合が生じる。なお、湿式成膜する場合に用いる溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、ベンジルアルコール、アセトン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等を用いることができる。これらは、単独或いは2種以上混合して用いることができる。

【0064】そして、最後に、電子輸送層5或いはキャリア輸送能を持つ発光層6の上に背面電極6を真空蒸着法により形成することにより素子が完成される。以上により、容易に有機電界発光素子を作製することが可能である。

【0065】本発明の有機電界発光素子は、一対の電極間に、例えば、4~30Vで、電流密度1~200mA/cm<sup>2</sup>の直流電圧を印加することによって発光させることができる。

【0066】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0067】(実施例1)図1に示す層構成と同様の有機電界発光素子を作製した。まず、2mm幅の短冊型にエッチングしたITOガラス基板(透明絶縁体基板1上に透明電極2を形成したもの)をイソプロパノール(電

子工業用、関東化学製)で超音波洗浄した後、スピナーで乾燥させた。前記基板に、有機化合物層として正孔輸送層3、発光層4及び電子輸送層5をこの順に形成した。即ち、正孔輸送層3として、昇華精製した銅フタロシアニンを真空蒸着により厚さ0.015 $\mu$ mの薄膜、次いで、前記例示化合物(V-1)を蒸着により厚さ0.050 $\mu$ mの薄膜を形成した。また、発光層4として、発光材料である前記例示化合物(III-1)を蒸着して、厚さ0.065 $\mu$ mの薄膜を形成した。さらに、電子輸送層5として、前記一般式(I)で表される化合物(例示化合物5)を蒸着して、厚さ0.065 $\mu$ mの薄膜を形成した。続いてMg-Ag合金を共蒸着により蒸着して、2mm幅、0.15 $\mu$ m厚の背面電極6をITO電極と交差するように形成した。作製した有機電界発光素子の有効面積は0.04cm<sup>2</sup>であった。

【0068】(実施例2)図3に示す層構成と同様の有機電界発光素子を作製した。前記一般式(I)で表される化合物(例示化合物5)を1重量部、ポリ(N-ビニルカルバゾール)を4重量部、及び発光材料である前記例示化合物(III-1)0.1重量部を、10重量%ジクロロエタン溶液となるように調製し、0.1 $\mu$ mのPTFEフィルターで濾過した。この溶液を用いて、2mm幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板(透明絶縁体基板1上に透明電極2を形成したもの)上に、スピナー法により膜厚約0.15 $\mu$ mの薄膜を形成し、電荷輸送能を持つ発光層7(有機化合物層)とした。充分乾燥させた後、Mg-Ag合金を共蒸着により蒸着して、2mm幅、0.15 $\mu$ m厚の背面電極6をITO電極と交差するように形成した。作製した有機電界発光素子の有効面積は0.04cm<sup>2</sup>であった。

【0069】(実施例3)実施例1において、発光層4(有機化合物層)に、色素化合物である前記例示化合物(IV-1)を用いた以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0070】(実施例4)実施例1において、前記一般式(I)で表される化合物(例示化合物5)の代わりに、例示化合物15を用いた以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0071】(実施例5)実施例2において、前記一般式(I)で表される化合物(例示化合物5)の代わりに、例示化合物13を用いた以外は、実施例2と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0072】(実施例6)実施例1において、前記一般式(I)で表される化合物(例示化合物5)の代わりに、例示化合物2を用いた以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0073】(実施例7)実施例1において、前記一般式(I)で表される化合物(例示化合物5)の代わりに、例示化合物7を用いた以外は、実施例1と同様にし

て有機電界発光素子を作製した。

【0074】（実施例8）実施例1において、正孔輸送層3を銅フタロシアニンの代わりにトリス（4-ブロモフェニル）アミノヘキサクロロアンチモンを8wt%加えた例示化合物（V-6）を用いて形成した以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0075】（実施例9）図2に示す層構成と同様の有機電界発光素子を作製した。正孔輸送層3を形成しなかった以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0076】（実施例10）図4に示す層構成と同様の有機電界発光素子を作製した。まず、2mm幅の短冊型にエッチングしたITOガラス基板（透明絶縁体基板1上に透明電極2を形成したもの）をイソプロパノール（電子工業用、関東化学製）で超音波洗浄した後、スピンコーターで乾燥させた。前記基板に、有機化合物層として正孔輸送層3、電荷輸送能を持つ発光層7をこの順に形成した。即ち、正孔輸送層3として、トリス（4-ブロモフェニル）アミノヘキサクロロアンチモンを8wt%加えた例示化合物（V-6）を用いて形成した。また、電荷輸送能を持つ発光層7として、前記一般式（I）で表される化合物（例示化合物12）と発光材料である前記例示化合物（III-1）とを共蒸着して形成した。その後、Mg-Ag合金を共蒸着により蒸着して、2mm幅、0.15μm厚の背面電極6をITO電極と交差するように形成した。作製した有機電界発光素

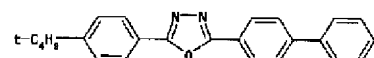
子の有効面積は0.04cm<sup>2</sup>であった。

【0077】（比較例1）実施例1において、電子輸送層5を設けなかった以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0078】（比較例2）実施例1において、前記一般式（I）で表される化合物（例示化合物5）の代わりに、下記構造式（VI）で表される化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0079】

【化13】



(VI)

【0080】＜評価＞以上のように作製した有機電界発光素子を、真空中（0.133Pa）でITO電極側をプラス（陽極）、Mg-Ag背面電極をマイナス（陰極）として直流電圧を印加し、発光について測定を行い、このときの最高輝度、及び発光色を評価した。それらの結果を下記表13に示す。また、乾燥窒素中で有機電界発光素子の発光寿命の測定を行った。発光寿命の評価は、初期輝度が50cd/m<sup>2</sup>となるように電流値を設定し、定電流駆動により輝度が初期値から半減するまでの時間を素子寿命（hour）とした。この時の駆動電流密度を素子寿命と共に表13に示す。

【0081】

【表13】

|       | 最高輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 発光色 | 駆動電流密度<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 素子寿命<br>(hour) |
|-------|------------------------------|-----|---------------------------------|----------------|
| 実施例1  | 1350                         | 緑   | 5.8                             | 43             |
| 実施例2  | 1110                         | 緑   | 8.2                             | 26             |
| 実施例3  | 920                          | 赤   | 9.2                             | 28             |
| 実施例4  | 1220                         | 緑   | 8.1                             | 21             |
| 実施例5  | 1320                         | 緑   | 7.7                             | 25             |
| 実施例6  | 1450                         | 緑   | 7.9                             | 33             |
| 実施例7  | 1225                         | 緑   | 9.1                             | 28             |
| 実施例8  | 1520                         | 緑   | 8.9                             | 51             |
| 実施例9  | 950                          | 緑   | 8.5                             | 40             |
| 実施例10 | 780                          | 緑   | 7.5                             | 38             |
| 比較例1  | 480                          | 緑   | 9.5                             | 18             |
| 比較例2  | 685                          | 緑   | 9.2                             | 20             |

【0082】表13の結果から、前記一般式（I）で表される化合物を用いた実施例1～7の本発明の有機電界発光素子は、高輝度であり、素子寿命が長いことがわかる。また、スピンコーティング法、ディップ法等を用いてピンホール等の不良も少なく、大面積化も容易で良好な薄膜を形成することが可能であり、製造コストの面でも有利であることもわかる。

【発明の効果】以上、本発明によれば、素子製造が容易で、発光強度が大きいと共に、繰り返し使用しても安定した性能を発揮する有機電界発光素子を提供することが

できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の有機電界発光素子の一例を示す概略断面図である。

【図2】 本発明の有機電界発光素子の他の一例を示す概略断面図である。

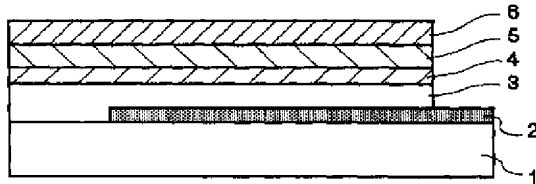
【図3】 本発明の有機電界発光素子の他の一例を示す概略断面図である。

【図4】 本発明の有機電界発光素子の他の一例を示す概略断面図である。

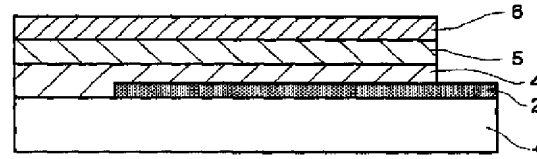
【符号の説明】

- |                 |                       |
|-----------------|-----------------------|
| 1 透明絶縁体基板       | 4 発光層（有機化合物層）         |
| 2 透明電極          | 5 電子輸送層（有機化合物層）       |
| 3 正孔輸送層（有機化合物層） | 6 背面電極                |
|                 | 7 電荷輸送能を持つ発光層（有機化合物層） |

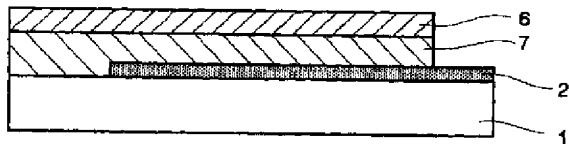
【図1】



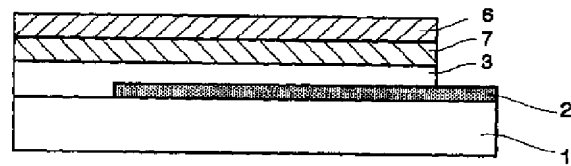
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 米山 博人  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内  
(72)発明者 関 三枝子  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内  
(72)発明者 真下 清和  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 阿形 岳  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内  
(72)発明者 佐藤 克洋  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内  
(72)発明者 額田 克己  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB18 CA01 CB01  
DA01 DB03 EB00